

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-102694

(P2002-102694A)

(43) 公開日 平成14年4月9日 (2002.4.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 21/18		B 0 1 J 21/18	M 4 G 0 6 9
32/00		32/00	5 H 0 1 8
35/02		35/02	D
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 P
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-298787(P2000-298787)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 今里 峰久

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100078031

弁理士 大石 皓一 (外2名)

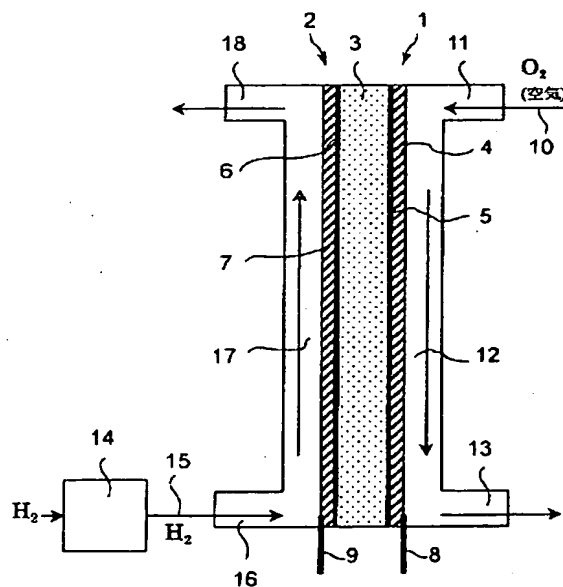
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素質材料への触媒担持方法

(57) 【要約】

【課題】 繊維状の炭素質材料に対し、触媒を効果的に担持することができる方法を提供する。

【解決手段】 炭素質材料の集合体からなるシートに触媒を成膜する触媒成膜工程と、触媒成膜工程により触媒が成膜されたシートを物理的に分解し、実質的に個々の炭素質材料に分解する分解工程とを備える。これにより、炭素質材料のハンドリングが容易となり、簡単に良質な触媒担持カーボンを作製することが可能となる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料の集合体からなるシートに触媒を成膜する触媒成膜工程と、前記触媒成膜工程により前記触媒が成膜されたシートを物理的に分解し、実質的に個々の炭素質材料に分解する分解工程とを備える炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項2】 前記シートが、前記炭素質材料を含む分散液を濾過することにより製造されることを特徴とする請求項1に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項3】 前記炭素質材料が、繊維状であることを特徴とする請求項2に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項4】 前記炭素質材料が、カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項3に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項5】 前記炭素質材料が、針状黒鉛であることを特徴とする請求項3に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項6】 前記触媒成膜工程が、気相成膜法によって行われることを特徴とする請求項1に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項7】 前記触媒成膜工程が、スパッタリング法によって行われることを特徴とする請求項6に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項8】 前記触媒成膜工程が、真空蒸着法によって行われることを特徴とする請求項6に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項9】 前記触媒成膜工程が、パルスレーザデポジション法によって行われることを特徴とする請求項6に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項10】 前記触媒成膜工程が、液層化学担持法によって行われることを特徴とする請求項1に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項11】 前記分解工程が、超音波の印加により行われることを特徴とする請求項1に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

【請求項12】 前記触媒が、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケル-ランタン合金、チタン-鉄合金、イリジウム、ロジウム及び金からなる群より選ばれた1の材料からなることを特徴とする請求項1に記載の炭素質材料への触媒担持方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素質材料への触媒担持方法に関し、特に、繊維状の炭素質材料に対し、触媒を効果的に担持することができる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 産業革命以後、自動車などのエネルギー源としてはもちろん、電力製造などのエネルギー源とし

て、ガソリン、軽油などの化石燃料が広く用いられてきた。この化石燃料の利用によって、人類は飛躍的な生活水準の向上や産業の発展などの利益を享受することができたが、その反面、地球は深刻な環境破壊の脅威にさらされ、さらに、化石燃料の枯渇の虞が生じてその長期的な安定供給に疑問が投げかけられる事態となりつつある。

【0003】 そこで、水素は、水に含まれ、地球上に無尽蔵に存在している上、物質あたりに含まれる化学エネルギー量が大きく、また、エネルギー源として使用するとき、有害物質や地球温暖化ガスなどを放出しないなどの理由から、化石燃料に代わるクリーンで、かつ、無尽蔵なエネルギー源として、近年、大きな注目を集めるようになってきている。

【0004】 ことに、近年は、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すことができる電気エネルギー発生装置の研究開発が盛んにおこなわれており、大規模発電から、オンサイトな自家発電、さらには、自動車用電源としての応用が期待されている。

【0005】 水素エネルギーから電気エネルギーを取り出すための電気エネルギー発生装置、すなわち燃料電池は、水素が供給される水素電極と、酸素が供給される酸素電極とを有している。水素電極に供給された水素は、触媒の作用によって、プロトン（陽子）と電子に解離され、電子は水素電極の集電体で集められ、他方、プロトンは酸素電極に運ばれる。水素電極において集められた電子は、負荷を経由して、酸素電極に運ばれる。一方、酸素電極に供給された酸素は、触媒の作用により、水素電極から運ばれたプロトンおよび電子と結合して、水を生成する。このようにして、水素電極と酸素電極との間に起電力が生じ、負荷に電流が流れる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように、水素エネルギーから電気エネルギーを取り出す燃料電池においては、水素電極と酸素電極との間に起電力を生じさせるためには、水素電極においては水素をプロトン（陽子）と電子に解離することが必要であり、一方、酸素電極においてはプロトン、電子及び酸素を反応させて水を生成することが必要である。したがって、水素電極においては、水素のプロトンと電子との解離を促進する触媒層が必要とされ、酸素電極においては、プロトン、電子及び酸素の結合を促進する触媒層が必要とされる。

【0007】 このため、カーボンシート等からなる酸素電極及び水素電極の基体に、何らかの方法で触媒層を形成する必要がある。その一つの方法として、微細な触媒担持カーボンを電極基体であるカーボンシート等に付着させる方法が考えられる。このような微細な触媒担持カーボンを製造するためには、微細な炭素質材料に対して触媒を担持させる工程が必要となるが、微細な炭素質材料はそのハンドリングが困難であるため、このような微

細な炭素質材料に触媒を担持させることは容易ではなかった。

【0008】したがって、本発明の目的は、微細な炭素質材料に容易に触媒を担持させることができる方法を提供し、これにより燃料電池や空気電池に代表される電気化学デバイスに用いられるガス拡散電極の作製を容易ならしめることを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のかかる目的は、炭素質材料からなるシートに触媒を成膜する触媒成膜工程と、前記触媒成膜工程により前記触媒が成膜されたシートを物理的に分解し、実質的に繊維状の炭素質材料とする分解工程とを備える炭素質材料への触媒担持方法によって達成される。

【0010】本発明によれば、シート状の炭素質材料に触媒を成膜し、これを物理的に分解することによって実質的に繊維状の炭素質材料に触媒を担持させているので、炭素質材料のハンドリングが容易となり、簡単に微細な触媒担持カーボンを作製することが可能となる。

【0011】本発明の好ましい実施態様においては、前記シートが、前記炭素質材料を含む分散液を濾過することにより製造される。

【0012】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記炭素質材料が、繊維状である。

【0013】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記炭素質材料が、カーボンナノチューブである。

【0014】本発明の別の好ましい実施態様においては、前記炭素質材料が、針状黒鉛である。

【0015】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒成膜工程が、気相成膜法によって行われる。

【0016】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒成膜工程が、スパッタリング法によって行われる。

【0017】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒成膜工程が、真空蒸着法によって行われる。

【0018】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒成膜工程が、パルスレーザデポジション法によって行われる本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒成膜工程が、液層化学担持法によって行われる。

【0019】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記分解工程が、超音波の印加により行われる。

【0020】本発明のさらに好ましい実施態様においては、前記触媒が、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケル-ランタン合金、チタン-鉄合金、イリジウム、ロジウム及び金からなる群より選ばれた1の材料からなる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施態様について、詳細に説明する。

【0022】まず、所定の面積を有するフィルタと、触媒を担持すべき炭素質材料であるカーボンナノチューブが混入された分散液とを準備する。フィルタとしては、分散液を濾過し、これに混入されたカーボンナノチューブを採集可能であればよく、ガラス繊維からなるフィルタを用いることが好ましい。また、分散液としては、水、メタノール・エタノール等のアルコール類及びトルエンの混合液に、微量の水酸化ナトリウムを添加した混合液を用いればよい。ここで、水酸化ナトリウムは、カーボンナノチューブの凝集を防止する役割を果たす。

【0023】また、カーボンナノチューブとは、直径が約数ナノメートル以下、代表的には1.2~1.7ナノメートル程度のチューブ状炭素質であり、単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)と、2つ以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)の2種類が知られている。その長さは、特に限定されないが、代表的には、数マイクロメートル程度である。また、カーボンナノファイバーとは、カーボンナノチューブのうちその直径が特に大きいものを言い、代表的には、その直径は数ナノメートル以上、巨大なものでは1マイクロメートルに達する。以下の説明において、「カーボンナノチューブ」とは、カーボンナノファイバーを含むものとする。

【0024】尚、カーボンナノチューブは、グラファイトのロッドを用いたアーク放電法によって生成することができる。

【0025】次に、上記フィルタを用いて、分散液を濾過する。これにより、フィルタの表面にはカーボンナノチューブが堆積する。このとき、カーボンナノチューブは、上述の通り極めて微細な繊維質であることから、フィルタの表面において多数のカーボンナノチューブ同士が互いに絡み合い、一体化してシート状となる。

【0026】次に、フィルタの表面に形成されたシート状のカーボンナノチューブ集合体をフィルタの表面から剥がし、これをスパッタリング用のチャンバー内に導入する。

【0027】次に、スパッタリング用のチャンバー内において、シート状のカーボンナノチューブ集合体に対し、スパッタリング法により触媒を成膜する。触媒の種類としては、白金、白金合金、パラジウム、マグネシウム、チタン、マンガン、ランタン、バナジウム、ジルコニウム、ニッケル-ランタン合金、チタン-鉄合金、イリジウム、ロジウム、金などがあるが、好ましいのは、白金及び白金合金である。かかる工程により、シート状となっている各カーボンナノチューブには触媒が担持され、触媒担持カーボンナノチューブとなる。

【0028】次に、触媒が成膜されたシート状のカーボンナノチューブ集合体をスパッタリング用のチャンバーから出し、これに超音波を印加する。これにより、互いに絡み合いシート状に固まっていたカーボンナノチューブ集合体が振動によりはぐれ、個々のカーボンナノチューブに物理的に分離される。但し、カーボンナノチューブは極めて微細な繊維質であるため、互いに絡み合っているカーボンナノチューブ集合体を、完全に個々のカーボンナノチューブに物理的に分離することは極めて困難である。したがって、本工程においては、互いに絡み合いシート状となっているカーボンナノチューブ集合体を、完全に個々のカーボンナノチューブに物理的に分離する必要はなく、当該シートが実質的にはぐれ、シートとしての外形を失えば十分である。

【0029】以上の工程により、触媒担持カーボンナノチューブが完成する。

【0030】本実施態様にかかる方法によれば、極めて微細な繊維質であることからそのハンドリングが困難なカーボンナノチューブに、容易に触媒を担持させることが可能となる。

【0031】次に、上記工程により作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造されるべき燃料電池について説明する。

【0032】図1は、本発明の好ましい実施態様より作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造される燃料電池の概略的構成を示す図面である。

【0033】図1に示されるように、本実施態様にかかる燃料電池は、酸素電極1と、燃料電極である水素電極2と、酸素電極1及び水素電極2に挟持されたプロトン伝導体部3とを備えている。酸素電極1は、カーボンシートからなる電極基体4とその表面に形成された触媒層5によって構成され、同様に、水素電極2は、カーボンシートからなる電極基体6とその表面に形成された触媒層7によって構成されている。

【0034】また、図1に示されるように、酸素電極1の電極基体4からは正極リード8が導出され、水素電極2の電極基体6からは負極リード9が導出されており、これら正極リード8及び負極リード9は、図示しない負荷に接続される。酸素電極1側においては、空気10が導入口11から流路12に供給され、排出口13から排出されるように構成されており、水素電極2側においては、水素供給源14より供給される水素15が、導入口16から流路17に供給され、排出口18から排出されるように構成されている。

【0035】導入口16から流路17に供給された水素15は、カーボンシートからなる電極基体6を介してその表面に形成された触媒層7に達し、触媒作用によってプロトンと電子とに解離される。このうち電子は、電極基体6を経由して負極リード9へ移動し、図示しない負荷へ供給され、プロトンは、プロトン伝導体部3を経由

して酸素電極1側へ移動する。一方、導入口11から流路12に供給された酸素10は、カーボンシートからなる電極基体4を介してその表面に形成された触媒層5に達し、触媒作用によって、プロトン伝導体部3より供給されるプロトン及び正極リード8を介して負荷より供給される電子と結合して水となる。このようにして、所望の起電力が取り出される。

【0036】ここで、プロトン伝導体部3は、水素15の透過を防止するとともにプロトンを透過させる膜であり、その材料は特に限定されないが、炭素を主成分とする炭素質材料を母体とし、これにプロトン解離性の基が導入されてなる材料を用いることが好ましい。ここで、「プロトン解離性の基」とは、「プロトンが電離により離脱し得る官能基」であることを意味する。

【0037】プロトン伝導体部3の母体となる炭素質材料には、炭素を主成分とするものであれば、任意の材料を使用することができるが、プロトン解離性の基を導入した後に、イオン導電性が電子伝導性よりも大であることが必要である。ここで、母体となる炭素質材料としては、具体的には、炭素原子の集合体である炭素クラスターや、カーボンチューブを含む炭素質材料を挙げることができる。

【0038】炭素クラスターには種々のものがあり、フラーレンや、フラーレン構造の少なくとも一部に開放端を持つもの、ダイヤモンド構造を持つもの等が好適である。もちろんこれに限らず、プロトン解離性の基を導入した後にイオン導電性が電子伝導性よりも大であるものであれば、いかなるものであっても良い。

【0039】プロトン伝導体部3の母体となる炭素質材料としては、フラーレンを選択することが好ましく、これにプロトン解離性の基、例えば-OH基、-OSO<sub>3</sub>H基、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基、-OPO(OH)<sub>2</sub>基が導入された材料をプロトン伝導体部3の材料として用いることが好ましい。

【0040】但し、プロトン伝導体部3の材料として上記炭素を主成分とする炭素質材料を母体とする材料以外の材料、例えば、パーフルオロスルホン酸樹脂等を用いても良い。

【0041】また、水素供給源14としては、水素ボンベ、水素吸蔵合金若しくは炭素質水素吸蔵材料を用いることができ、炭素質水素吸蔵材料としては、フラーレン、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、炭素スス、ナノカプセル、バッキーオニオン、カーボンファイバー等が挙げられる。

【0042】次に、このような構成を有する燃料電池の製造方法について説明する。

【0043】まず、所定の面積を有するカーボンシートと、上記実施態様による方法にて作製した触媒担持カーボンナノチューブとを準備する。

【0044】次に、触媒担持カーボンナノチューブを分

散液に混入する。分散液としては、水、メタノール・エタノール等のアルコール類及びトルエンの混合液に、微量の水酸化ナトリウムを添加した混合液を用いればよい。ここで、水酸化ナトリウムは、触媒担持カーボンナノチューブの凝集を防止する役割を果たす。

【0045】次に、触媒担持カーボンナノチューブが混入された分散液を、スプレードライ法によりカーボンシートの表面に吹き付ける。カーボンシートに吹き付けられた触媒担持カーボンナノチューブは、上述の通り、極めて微細な繊維質であるため、カーボンシートの表面に絡みつき保持される。これにより、電極基体4、6となるカーボンシートの表面に、触媒層5、7が形成される。

【0046】次に、このようにして形成された触媒層5、7に、プロトン伝導材料を塗布する。プロトン伝導材料の種類としては、特に限定されないが、プロトン伝導体部3に用いられる材料と同じ材料を用いることが好ましい。例えば、プロトン伝導体部3の材料として、フラーレンにプロトン解離性の基である-OH基が導入された材料（フラーノール）を用いた場合、上記分散液に混入すべきプロトン伝導材料としては、フラーノールを用いることが好ましい。これにより、触媒層5、7には、プロトン伝導材料が配置されることになる。

【0047】このようにして、触媒層が形成されたカーボンシートは、酸素電極1及び水素電極2となる。

【0048】次に、このようにして完成した酸素電極1及び水素電極2にプロトン伝導体部3を挟持し、酸素電極1側には、空気10の導入口11、流路12及び排出口13を設け、水素電極2側には、水素15の導入口16、流路17及び排出口18を設けることによって、本実施態様による燃料電池が完成する。

【0049】このように、本実施態様によれば、カーボンナノチューブが混入された分散液をフィルタで濾過することによって、シート状のカーボンナノチューブ集合体を形成し、このシートに対して触媒物質をスパッタリングした後、シート状に固まっていたカーボンナノチューブ集合体をほぐし、物理的に分離しているので、極めて微細な繊維質であるためにハンドリングが困難なカーボンナノチューブに、容易に触媒を担持させることが可能となる。

【0050】次に、上記工程により作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造されるべき空気電池について説明する。

【0051】図2は、本発明の好ましい実施態様より作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造さ

\*れる空気電池の概略的構成を示す図面である。

【0052】図2に示されるように、本実施態様により製造される空気電池（空気-亜鉛電池）は、空気極21と、負極22と、空気極21及び負極22に挟持された電解質23とを備えている。空気極21は、カーボンシートからなる電極基体とその表面に形成された触媒層によって構成され、負極22は、厚さ100マイクロメートルの亜鉛板によって構成されている。また、空気極21の電極基体からは正極リード24が導出され、負極22からは負極リード25が導出されており、これら正極リード24及び負極リード25は、図示しない負荷に接続される。空気極21、負極22及びこれらに挟持された電解質23は、厚さ3ミリメートルのテフロン（登録商標）板26a及び26bによって挟持されており、これらテフロン板26a及び26bは、ボルト27a及び27bによって固定されている。さらに、テフロン板26bには、空気極21に空気を供給するための複数の空気孔28が形成されている。空気孔28の直径は、1.5ミリメートルである。

【0053】このような構成からなる空気電池は、次の方法で作製することができる。

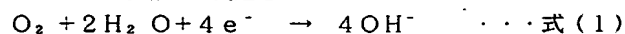
【0054】まず、所定の面積を有するカーボンシートと、上記実施態様による方法にて作製した触媒担持カーボンナノチューブとを準備する。

【0055】次に、触媒担持カーボンナノチューブを分散液に混入し、これを、スプレードライ法によりカーボンシートの表面に吹き付ける。カーボンシートに吹き付けられた触媒担持カーボンナノチューブは、上述の通り、極めて微細な繊維質であるため、カーボンシートの表面に絡みつき保持される。これにより、カーボンシートの表面に触媒層が形成される。このようにして、触媒層が形成されたカーボンシートは、空気極21となる。

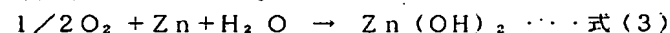
【0056】次に、この空気極21の触媒層に、電解質23として塩化亜鉛の水溶液をゲル化させたものを厚み約50マイクロメートルに塗布し、さらに、負極22を接合する。そして、この接合体の両面をテフロン板26a及び26bでしっかり挟み込んで、ボルト27a及び27bにより固定する。これにより空気電池が完成する。

【0057】このようにして製造された空気電池は、空気極21においては式（1）に示される反応が進行し、負極22においては式（2）に示される反応が進行する。

【0058】



したがって、全体としては式（3）に示される反応が進行することになり、所定の起電力を得ることができる。\*



※【0059】

このように、本発明の好ましい実施態様より作製された触媒担持カーボンナノチューブは、空気電池の空気極 21 の作製に用いることが可能である。

【0060】本発明は、以上の実施態様に限定されことなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

【0061】例えば、上記実施態様においては、触媒を担持させる炭素質材料としてカーボンナノチューブを選択しているが、触媒を担持させる炭素質材料としてはこれに限定されず、他の種類の炭素質材料、例えば、針状黒鉛であってもよく、カーボンナノチューブと針状黒鉛の両方であっても良い。カーボンナノチューブ及び針状黒鉛はいずれも繊維状の炭素質材料であり、そのままの状態ではハンドリングが困難であるため触媒を担持させることが困難であるが、本発明によれば、このような繊維状の炭素質材料を一旦シート状に成形し、その後に触媒を担持させていることから、このような繊維状の炭素質材料に対して容易に触媒を担持させることが可能となる。

【0062】また、上記実施態様においては、シート状のカーボンナノチューブ集合体に触媒を成膜する方法としてスパッタリング法を用いているが、触媒を成膜する方法としてはスパッタリング法に限定されず、他の方法、例えば真空蒸着法やパルスレーザデポジション法等を用いても良い。また、触媒を成膜する方法として、スパッタリング法や真空蒸着法等の気相成膜法にも限定されず、例えば、化学的担持法（液層化学担持法）を用いても構わない。化学的担持法（液層化学担持法）は、例えば塩化白金酸水溶液を亜硫酸水素ナトリウムや過酸化水素で処理し、次に、この溶液にシート状のカーボンナノチューブ集合体を混入し、攪拌することにより、触媒を担持させることができる。

【0063】さらに、上記実施態様においては、触媒が成膜されたカーボンナノチューブ集合体をほぐし、物理的に分離させる方法として超音波を用いているが、物理的に分離させる方法としてはこれに限定されず、他の方法を用いても構わない。また、超音波を印加する前に、触媒が成膜されたカーボンナノチューブ集合体をハサミ等によりある程度細かくし、その後超音波を印加しても構わない。超音波を印加する前に、触媒が成膜されたカーボンナノチューブ集合体をハサミ等によりある程度細かくしておけば、カーボンナノチューブ集合体を個々のカーボンナノチューブに効果的に分離させることが可能\*

\*となる。

【0064】また、上記実施態様においては、作製された触媒担持カーボンナノチューブを分散液に混入し、これをスプレードライ法にてカーボンシートの表面に塗布しているが、触媒担持カーボンナノチューブが含まれる分散液をカーボンシートの表面に塗布する方法としてはスプレードライ法に限定されず、他の方法、例えば、滴下法を用いても良い。また、当該分散液に、針状黒鉛をさらに混入しても良い。分散液に触媒担持カーボンナノチューブと針状黒鉛の両方を混入し、これをカーボンシートの表面に塗布した場合、形成される触媒層のガス透過性を高めることが可能となる。すなわち、カーボンナノチューブは非常に微細な繊維状物質であるため、カーボンシートに絡みつき密着する能力が高い反面、これを過度に高密度に形成するとカーボンシートのガス透過性を損なうおそれがあるが、カーボンナノチューブと比べると太い針状黒鉛をカーボンナノチューブと同時にカーボンシート上に塗布することにより、形成される触媒層のガス透過性が高められる。

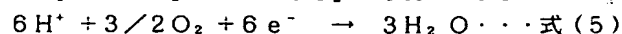
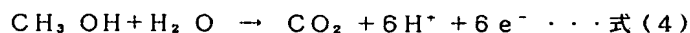
【0065】さらに、上記実施態様においては、カーボンシートの表面に触媒層 5、7 を形成した後に、触媒層 5、7 に同じプロトン伝導材料を塗布しているが、触媒担持カーボンナノチューブが含まれる分散液にプロトン伝導材料を混入することにより、触媒層 5、7 の形成とプロトン伝導材料の塗布を同時に行っても良い。但し、触媒層 5、7 にプロトン伝導材料を塗布することは必須ではなく、これを省略しても構わない。

【0066】また、上記実施態様においては、分散液として、水、メタノール・エタノール等のアルコール類及びトルエンの混合液に、微量の水酸化ナトリウムを添加した混合液を用いているが、分散液の成分としてはこれに限定されず、他の成分からなる分散液を用いてもよい。

【0067】さらに、上記実施態様においては、作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造される燃料電池の燃料ガスとして、水素ガスを使用しているが、燃料ガスとしては水素ガスに限定されず、他の燃料ガス、例えばメタノールを気化させたガスを用いても良い。この場合、メタノールを気化させたガスが供給される負極においては、式（4）に示される反応が進行し、空気が供給される酸素電極 1（正極）においては式

（5）に示される反応が進行する。

【0068】



したがって、全体としては式（6）に示される反応が進行することになり、所定の起電力を得ることができる。\*



但し、燃料ガスとしてメタノールを気化させたガスを用いた場合、水の他に二酸化炭素が生成される。

※【0069】

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、炭素質材料が混入された分散液をフィルタで濾過することによってシート状を形成し、このシートに対して触媒を成膜した後、シート状に固まっている炭素質材料をほぐし、物理的に分離しているので、炭素質材料のハンドリングが容易となり、簡単に良質な触媒担持カーボンを作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の好ましい実施態様より作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造される燃料電池の概略的構成を示す図面である。

【図2】図2は、本発明の好ましい実施態様より作製された触媒担持カーボンナノチューブを用いて製造される空気電池の概略的構成を示す図面である。

【符号の説明】

- 1 酸素電極
- 2 水素電極
- 3 プロトン伝導体部
- 4, 6 電極基体

\* 5, 7 触媒層

8 正極リード

9 負極リード

10 空気

11 導入口

12 流路

13 排出口

14 水素供給源

15 水素

10 16 導入口

17 流路

18 排出口

21 空気極

22 負極

23 電解質

24 正極リード

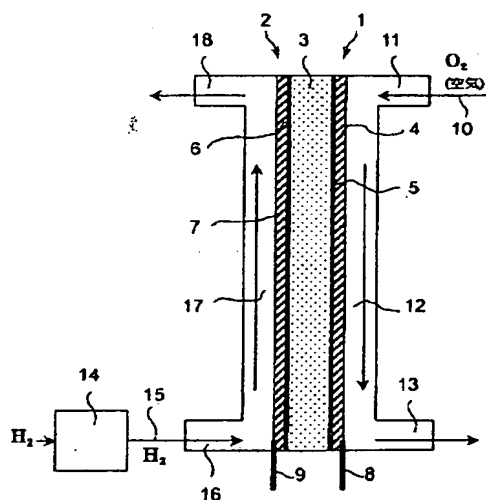
25 負極リード

26 a, 26 b テフロン板

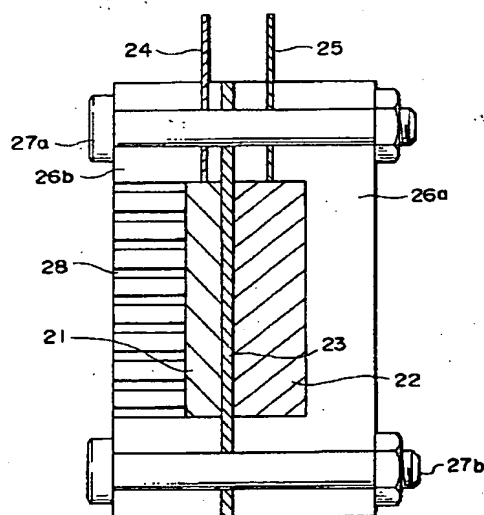
27 a, 27 b ボルト

\* 20 28 空気孔

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01M 4/88  
4/90  
4/92

識別記号

FI

H01M 4/88  
4/90  
4/92

テーマコード(参考)

C  
M

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B  
BC10A BC10B BC42A BC42B  
BC50A BC50B BC51A BC51B  
BC54A BC54B BC62A BC62B  
BC66A BC66B BC68A BC68B  
BC71A BC71B BC72A BC72B  
BC74A BC74B BC75A BC75B  
CC32 DA06 EA03X EA03Y  
EA08 FA02 FB02  
5H018 AA02 AS02 AS03 BB07 BB17  
DD05 DD08 EE02 EE03 EE04  
EE05 EE06



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**